

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭55-144250

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公開 昭和55年(1980)11月11日

G 03 G 5/04

1 1 2

7265-2H

5/05

1 0 1

7265-2H

H 01 L 31/08

6655-5F

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 11 頁)

## ⑱ 像形成装置

ウェブスター・リトル・バード

フイールド・ロード924

⑲ 特 願 昭55-54099

⑳ 発 明 者 ダモダー・エム・バイ

㉑ 出 願 昭55(1980)4月23日

アメリカ合衆国ニューヨーク州

優先権主張 ㉒ 1979年4月30日 ㉓ 米国(US)

フエアポート・シヤグパーク・

㉔ 34817

ウエイ72

㉕ 発 明 者 エス・リチャード・ターナー  
アメリカ合衆国ニューヨーク州  
ウェブスター・ブルツクスボロ  
・ドライブ339㉖ 出 願 人 ゼロツクス・コーポレーション  
アメリカ合衆国ニューヨーク州  
14644 ロテエスター・ゼロツク  
ス・スクエア(番地なし)㉗ 発 明 者 ジョン・エフ・ヤナス  
アメリカ合衆国ニューヨーク州

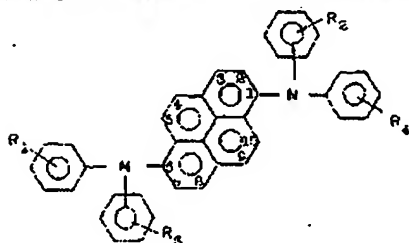
㉘ 代 理 人 弁理士 中村 稔 外4名

## 明 細 書

1 発明の名称 像形成装置

2 特許請求の範囲

(1) 光導電性材料の層からなる電荷搬送層と、該層に形成し、約5〜約75重量%の下記の一般式を有する化合物の1選またはそれ以上を分散して含有するポリカーボネート樹脂材料からなる電荷搬送層とからなり、上記光導電性層は正孔を発生させ該正孔を注入することができ、且つ上記の電荷搬送層は光導電性層が正孔を発生させ且つ注入するスペクトル領域において実質的に非吸収性であるが、上記光導電性層からの光発生正孔の注入を支持し且つ該正孔を該電荷搬送層中を輸送することができる像形成部材。



(上記式中の  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は水素、1〜約4種の異なる原子を有するオルソ、メタまたはパラアルキル基、オルソ、メタ、またはパラハロゲン原子、パラフェニル基およびそれらの組合せからなる群から選ばれ、5種のN-誘導基のうち少なくとも2個は上記のアルキル基、上記のハロゲン原子または上記のパラフェニル基またはこれらの置換基の組合せで置換されていなければならない。)

(2) ポリカーボネート樹脂が約20,000〜約120,000の分子量を有する特許請求の範囲第(1)項に記載の部材。

(3) ポリカーボネートがポリ(4,4'-ジフェニルジプロピレン)フェニレンカーボネートである特許請求の範囲第(1)項に記載の部材。

(4) ポリカーボネートが約25,000〜約45,000の分子量を有する特許請求の範囲第(1)項に記載の部材。

(5) ポリカーボネートが約30,000〜約120,000の分子量を有する特許請求の範囲第(1)項に記載の部材。

部材。

- (6) 電荷搬送層が  $N$ 、 $N'$ -ジフェニル- $N$ 、 $N'$ -ビス(3-メチルフェニル)-ジフェニル-1,6-ジアミンを含む特許請求の範囲条の項に記載の材料。

### 3 発明の詳細な説明

本発明は一般的に言えば、ゼログラフィー装置とし、更詳しく言えば、新規な光導電性装置とその使用方法に関する。

ゼログラフィー装置では、光導電性絶縁層を有するゼログラフシート、または板状、その表面を均一に静電的に荷電させることにより像を形成する。次に、この板を光の即ち暗性電磁放射等のパターンに露光し、この照射時が光導電性絶縁体の露光領域にある電荷を消散させ、一方、非照射領域に静電荷を保持す。次に、上記の光導電性絶縁層の表面に感性的な電荷性マーキング粒子を付着させることにより上記の静電荷像を現像すれば可読像が形成できる。

ゼログラフィーに使用する光導電性層はガラス状

特許第55-144250(2)

セレンの如き単一材料からなる均一な層でもよいし、あるいは光導電性と別の材料を含有する複合層でもよい。ゼログラフィーで使用する1種の複合光導電性層は米国特許第3,121,006号明細書に記載されており、この特許明細書は、電気絶縁性の有機溶媒バインダー中に分散させた微細な粒子の光導電性無機化合物からなる多数の層を暗示している。その現在の市販の形態では、バインダー層は有機バインダー中に均一に分散した酸化亜鉛の粒子を含み、且つ非バッキング材上に被覆されている。

上記の特許明細書に記載の特定例のバインダーは、光導電性粒子より発生した遊離電荷キャリアを何ら有意の距離を移動できない材料から成っている。その結果、暗示されている特定の材料の場合には、その光導電性粒子をその層全体わたって粒子間が実質的に連続的に接続している状態にして、荷電操作に要求される電荷の消散を可能にしなければならない。従つて、暗示された光導電性粒子を均一に分散させる場合には、光導

電性粒子間を十分に接続させ、遊離に散逸できるようにするため、遊離は比較的高い電位必要である。すなわちある程度の光導電性が必要である。しかしながら、バインダー中に高い割合で光導電性材料が存在すると、その有機の溶媒的溶解性が破壊され、そのためにバインダー層の機械的性質が相当低下することが判っている。高い割合の光導電性を有する物質の割合は、多くの場合、殆んどまたは全く無効性を有しないことである。一方、光導電性の濃度が明らかにある程度の割合以下に低下すると、光導電電導度が低下し、高速度または高感度像形成が困難または不可能になる。

米国特許第3,037,861号明細書(Moog等)は、ポリ(N-ビニルカルbazol)がある程度の長さ長にV-感光性を示すことを開示し、且つそのスペクトル感応性は染料増感剤の添加により可視スペクトルにまで拡張し得ることを示唆している。上記の特許明細書は更に酸化亜鉛や二酸化チタンの如き他の感光剤もポリ(N-ビニルカルbazol)と組合せて使用し得ることも示唆している。この

特許明細書におけるポリ(N-ビニルカルbazol)の使用目的は光導電性であり、そのスペクトル感応性を拡大する添加剤材料と共に使用してもよいし、添加剤材料無しでもよい。

上記の技術に加えて、反射像形成で特に設計されたある特定の構造像面が提案されている。例えば、米国特許第3,165,403号明細書(Moestley)では、反射像形成に二酸化した酸化亜鉛バインダー構造を利用している。この特許明細書では、特定の反射像形成工程を進行できるように、異なるスペクトル感応性を有する二つの互いに異なる光導電性層を利用している。この特許明細書の目的は前述の光導電性層の性質を利用して、それぞれの光導電性層の別々の光応答性の利益を合わせて得ている。

上記引用した通貫の複合光導電性層を特徴づければ、層状構造中の光導電性は、ガラス状セレン(および他の均一な層のもの)の場合における如く、先被露光したときに、光導電性層本体中を電荷を搬送することにより消散されることが明らか

である。前記の米国特許第3,121,006号明細書に記載されている如き不活性の電気絶縁性樹脂を含む光導電性バインダー組成物を使用する装置においては、導電性な有機電解液は光導電性顔料を高い割合で配合させ、その光導電性粒子を粒子同士で接触させることにより達成される。米国特許第3,121,007号明細書に説明されている如く、光導電性マトリックス中に分散させた光導電性粒子の場合には、光導電性は光導電性マトリックスと光導電性顔料粒子の双方中の電荷キャリアの発生と移動により起る。

上記の各特許明細書の技術は光導電性層全体にわたる均質な導電の装置に依存しているが、これらの技術は一般的に云えば、操作中の光導電性装置が腐蝕環境にさらされ、且つ時に、このような光導電性が腐蝕、化学的攻撃、熱および光に對する多数の劣化を受け易い脆弱なゼログラフ構造の層において一般的に欠点を有している。このような形態の材料は光導電性層の電気特性が徐々に劣化し、その結果、装置の欠陥と併、耐電圧を

特開昭55-144250(3)

保持できず均一的な導電性になつていく領域がプリントアウトされ、また、所放電がぬくになる。

上記の如き問題に加えて、これらの感光体は、その光導電性がガラス状セレン層の場合の如く100%の層からなるか、あるいはその感光体が好ましくはそのバインダー組成中に高い割合の光導電性材料を含有することを必要としている。全部または高い割合で光導電性材料を含有するという光導電性層の必要條件によつて数種のもの、ドラムまたはベルトの物理的特性が更に制限され、このようなものにおいては、乗感性の如き物理的特性や、支持面体對する光導電性の保潔性は、樹脂やマトリックス材料（好ましくは少量で存在する）によつてではなく、光導電体の物理的性質によつて第一臨的に決まるものである。

従来技術として考案される別の形の複合堅層光層として、比較的厚いプラスチック層で被覆され且つ支持面体上に被覆されている光導電性材料からなる層がある。

米国特許第3,041,166号明細書(Barden)には、透明なプラスチック材料が支持基体上にあるガラス状セレンの層を覆う導電層が創示されている。その操作においては、透明なプラスチックの両面を一定の活性に静電的に荷電させる。次に、光導電性層中に正孔電子對を発生させる活性輻射線がこの領域を通過する。その電子はプラスチック層を通して動き、且つプラスチック層の両面にある正電荷を中和して、静電像を形成する。しかしながら、上記の特許明細書には、この方法で検知する如き利便の導電のプラスチック材料をも記載されておらず、各々の実施例は最上層として光導電性材料を使用する製造法に限定されている。

米国特許第3,398,382号明細書(Herrick等)には、光による材料層中に起した荷電の目的の複合堅層光導電性が記載されている。その一実施形態は、支持面体上に乾向形式で塗布した二色性有機光導電性粒子からなる層と、該二色性材料の乾向した層上に形成したポリ(N-ビニルカルバゾール)の層を使用している。普通させ、且つこの二色性の層の乾向を對し面下の面光に露光すると、その乾向した二色性層とポリ(N-ビニルカルバゾール)層は両方とも最初の露光光線に對して實質的に透明になる。露光が露光すべき領域の白いバックグラウンドに当たると、その光は複屈折、屈折を通過して反射して戻り、且つ二色性光導電性材料により吸収される。別の実施形態では、この二色性光導電性を乾向した形式でポリ(N-ビニルカルバゾール)の層全体中に分散させている。

ベルギー特許第763,590号明細書(1977年8月26日発行)には、少なくとも2個の電気的に作用する層を有する電子写真材料が創示されている。その第一の層は、電荷キャリアを光発生し、且つその光発生した正孔を移動する活性層中に注入することができると光導電性層からなっている。その活性層は使用するスペクトル領域では實質的に非吸収性であるが、光導電性層から光発生した正孔を注入でき、且つその正孔を活性層を通して移動できるといふ点で「活性」である。この活性な

ル)の層を使用している。普通させ、且つこの二色性の層の乾向を對し面下の面光に露光すると、その乾向した二色性層とポリ(N-ビニルカルバゾール)層は両方とも最初の露光光線に對して實質的に透明になる。露光が露光すべき領域の白いバックグラウンドに当たると、その光は複屈折、屈折を通過して反射して戻り、且つ二色性光導電性材料により吸収される。別の実施形態では、この二色性光導電性を乾向した形式でポリ(N-ビニルカルバゾール)の層全体中に分散させている。

ポリマーは非活性なポリマーまたは非ポリマー材料と混合することもできる。

ギルマン (Gilman) による米国特許 (1970年11月27日出願、第344999号) の防衛公開 (Defensive Publication) (1971年7月20日公開、8880. G. 707, 58P888, 0/3, U.S. Cl. 98/1.5) には、不定形セレンの熱分解光導電体の製造が、その電子を真鍮または銅の光導電体を含むさせることにより改良できることが記載されている。例えば、絶縁樹脂バインダーはその中に  $\text{TiO}_2$  を含有してもよく、またそれは不定形セレンの層でもよい。この層は、 $\beta$ -ジニタルアミノ- $\beta$ -ジニタルトリフェニルメタンの如き有機光導電体をその中に分散して有する電気絶縁性バインダー樹脂の層で被覆されている。

「マルチアクティブ・フォトコンダクタブ・エレメント (Multi-Active Photoconductive Element)」, マーティン・A・パーウィック (Martin A. Berwick), チャールズ・J・フォックス (Charles J. Fox) およびウィリアム・A・ライト (William A. Light), リサーチ

特許 55-144250(4) ディスクロージャー (Research Disclosure), Vol. 133; P. 38-43 (1973年3月) が、インダストリアル・オポチュニティズ (Industrial Opportunities) Ltd (ホームズ (Homes), ハーバント (Herbant), ハンプシャー (Hampshire), 英国) により出版された。この文献は集合した電荷発生層と電気的に接続した電荷搬送層を含む有機光導電体からなる少なくとも二層の有機光導電体装置を開示するものである。電荷発生層と電荷搬送層の両方ともが本質的に有機材料である。この電荷発生層は連続的な電気絶縁性ポリマーと不連続性を含み、この不連続性は、 $\beta$ -ニタルアミノ- $\beta$ -ジニタルトリフェニルメタンを有する少なくとも1種のポリマーと同量少なくとも1種のポリマーの混合物からなる微細な粒状の結晶性複合材料からなっている。電荷搬送層は、電荷発生層から投入した電荷キャリアを受入れて搬送できる有機材料である。この層は、 $\beta$ -ビス (ジニタルアミノ)- $\beta$ -ジニタルトリフェニルメタンをその中に分散して有する絶縁性有機材料から構成してもよい。

米国特許第 3,368,496 号明細書には、N, N, N', N'-テトラフェニルベンジジンと電子写真装置中の光導電材料として使用し得ることが記載されている。この化合物は光導電性の十分な範囲を可能にするためにこの種別の樹脂バインダーに十分分散可能ではない。

米国特許第 3,372,598 号明細書 (Straughan) には、セレン、炭素およびヘロゲンから成る組成物から成る光導電性絶縁層を有するゼログラフ膜が開示されている。このヘロゲンは約  $10 \sim 10,000 \text{ \AA}$  の厚で存在し得る。この特許明細書には、炭素支持体、セレン膜およびガラス状セレン、炭素およびヘロゲンの混合物からなる光導電材料の被覆層を有するゼログラフ膜が開示されている。

二重層装置 (すなわち電荷発生層と電荷搬送層からなるもの) の状況について言えば、有機バインダー材料中に分散した活性材料を使用する大部分の有機電荷搬送層は、電子写真の製造方法に使用すると、電荷キャリアを捕獲して漏電電圧の許容できない歩下がることが判っている。ま

た、公知の大部分の有機電荷搬送材料は、電荷発生層に隣接した層状構造で使用すると、その二層の間の界面で電荷を捕獲することが判っている。その結果、これらの電荷を感度感光すると、感度感度と非照射領域の間の電圧差が低下することになる。言い換えて、その結果として最終感度、すなわち電子写真コピーの印刷精度が低下する。

上記の装置で考慮すべき別の点はガラス転移温度 ( $T_g$ ) である。絶縁性のこの  $T_g$  は通常の操作温度より実質的に高くなければならぬ。有機のバインダー材料中に分散した活性材料を使用する多くの有機電荷搬送層は、効果的な電荷搬送に必要とされる活性材料をこの有機バインダー材料中に包含させるときは、許容できない低  $T_g$  を有する。その結果、その層が軟化し、言い換えてこの層は乾燥剤やナーの影響を受け易くなる。 $T_g$  が低いことによる別の許容できない問題は活性材料が有機バインダーから浸出、すなわちしみ出し、その結果電荷搬送層の電荷搬送性が低下する場合である。低い  $T_g$  の別の欠陥は小さい分子の低い重量

温度から生じる結晶化を受けまいことである。

電子が真空中で有機の荷電種を使用する際に考慮すべき別の点は電荷キャリア移動の低である。今日まで公知の大部分の有機物はこの点において不十分であり、そのためにこのような有機物を使用する装置の荷電運搬が阻害されている。上述の引用文献のいずれもが上記の問題を克服していない。

本発明の目的は、上述の欠点を克服した荷電種の形状形成した新規な光導電性材料を提供することである。

本発明の別の目的は、多数回搬送し、且つその周囲、すなわち、空気、紫外線、高い湿度等にさらした後も柔軟性を保持し、同時にその電気的性質を依然として保持し得る新規な像形成部材を提供することである。

13

上記式中の  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は水素、1〜約8個の炭素原子を有するアルキル、ノルまたはパラアルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、tert-ブチル、n-ブチル）、オルゴ、ノルまたはパラハロゲン原子（例えば、塩素、フッ素または臭素）、パラフェニル基およびそれらの組合せからなる群から選ばれる。また、8個のH置換基の少なくとも1個は上記のアルキル基、上記のハロゲン原子または上記のパラフェニル基あるいはそれらの置換基の組合せによつて順次に置換されておらねばならない。かくして、 $R_1$  と  $R_2$ 、または  $R_3$  と  $R_4$ 、または  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  と  $R_4$  のごときがそのように置換されている。

上記の前記はピレニル-1、6-ジアミン異性体である。少割合の1,8-異性体が存在してもよい。

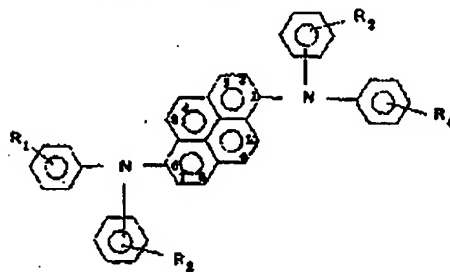
この構造中には、次の化合物、すなわちN、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(3-ノルアルフェニル)-ピレニル-1,6-ジアミン；N、N'-ジ

14

特開55-144250(5)

本発明の別の目的は、多数回搬送しても電荷を殆んど捕獲することのない新規な像形成部材を提供することである。

上記の目的および他の目的は、少なくとも2個の作用層を有する光導電性部材を提供することにより本発明で達成される。その第一層は正孔を光発生し、且つその光発生した正孔を搬送する電気的に活性な層中へ注入できる光導電性材料の層からなる。この電気的に活性な材料は、その中に約10<sup>-3</sup>〜約10<sup>-1</sup>重量部の次の一般式を有する1種またはそれ以上の化合物を分散して有するポリカーボネート樹脂材料からなる。



15

フェニル-N、N'-ビス(3-エチルフェニル)-ピレニル-1,6-ジアミン；N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(3-tert-ブチルフェニル)-ピレニル-1,6-ジアミン；N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(3-クロロフェニル)-ピレニル-1,6-ジアミンが含まれる。且つたアルキル基が同一分子中に置換されていてもよいし、またクロールとアルキル基が同一分子中に置換されていてもよい。上述の小さい分子は、メチルや塩素の如き可溶性基が存在するので、未置換の化合物に比して不規則性に配向のポリカーボネート樹脂バインダーに実質的により可溶性である。

活性な搬送層、すなわち電荷搬送層は、可視光または使用する荷電種の輻射線に対し実質的に非吸収性であるが、光導電性層、すなわち電荷発生層から光発生した正孔の注入が可能で、且つこれらの正孔を活性電荷搬送層を通して搬送し、感光性層の表面にある表面電荷を選択的に放電できるという点で「活性」である。

従来技術と異なり、本発明のジアミンをポリカ

16

ーポネートバインダー中に分散せると、この層は、電子写真方式において荷電／光放電の循環を行々と電荷を均等に塗布することなく非常に効率的に電荷を輸送することを見出した。数千回の循環にわたつても残留電圧の増減は無い。

更に、ポリカーポネートバインダー中に分散させた本発明のジアミンからなる輸送層は、そのジアミンの存在量が高くては十分に高いTgを有するので、低いTgにより生じるいろいろな問題が解決されることを見出した。従来技術ではこの欠点がある。

更に、これらの輸送層をゼログラフ機環境でその正常な使用時に通過する紫外線にさらされても、電荷輸送の低下は観察されなかつた。

従つて、本発明の電荷輸送層を有する印材を用いる条件、すなわち酸素、U、V、放射線にさらしても、これらの層は安定であり、その電気的性質を失わない。更に、本発明のジアミンは、このジアミンを最初に分散させるポリカーポネート樹脂状材料中で結晶化したり、不溶性になつたこと

もない。従つて、本発明のジアミンは繊維と用いられ、反応せず、またゼログラフ機環境で普通に使用した際に受けるU、V放射線にも影響されないから、ポリカーポネート樹脂と組合せて使用すると、光導電体層をなわたり電荷発生層から光発生した正孔の貯蔵できる仕入が可能となり、且つこれらの正孔を活性層を通して繰返し輸送でき、その活性層の外側のフリーを表面にある表面電荷を十分に放電し、貯蔵できる静電層像を形成することができる。

上述の如く、前記の目的および他の目的は、少なくとも一部の作用層を有する特定の好ましい光導電性材料を提供することにより本発明で達成することができる。第一の層は無定形セレン、硫黄およびハロゲンの混合物から本質的になるものであることが好ましい。硫黄は約0.5〜約50重量%の量で存在し、ハロゲンは約10〜約10,000ppmの量で存在し、そしてその残りが無定形セレンである。この層は正孔を光発生し、この光発生した正孔を隣接する電荷輸送層に仕入すること

ができる。この電荷輸送層はポリカーポネート樹脂と、その中に分散させた約1〜約75重量%の本発明のジアミンから本質的になる。

活性層を説明するのに使用する「電気的に活性」という語は、その材料が発光材料から光発生した正孔の仕入を支持することができる、且つその正孔を活性層を通して輸送することができ、活性層の表面電荷を放電し得ることを意味している。

本発明のジアミンを均等に含有しない有機材料を記述するのに使用する「電気的に不活性」という語は、その材料が発光材料から光発生した正孔の仕入を支持できず、且つその材料を通してこれらの正孔の輸送ができないことを意味する。

ポリカーポネート樹脂状材料は、約1〜約75重量%のジアミンを含有すると電気的に活性になるが、使用する溶媒環境では光導電性としては機能しないものである。上述の如く、正孔電子対は光導電性層中で光発生し、次いでその正孔は活性層に仕入され、この活性層を通過して正孔の増強が生じる。

本発明の典型的な用途は、その一実施形態では、

導電体の如き支持基体とその上にある光導電性層からなる層構造部材として使用することである。例えば、その光導電性層は無定形または三方晶形のセレン、あるいはセレン-硫黄、セレン-テルリウム、あるいはセレン-硫黄、セレン-テルリウムの如きセレンの合金の形状でもよい。電気的に不活性なポリカーポネート樹脂状材料とその中に分散した約1〜約75重量%の上記ジアミンからなる電荷輸送層をセレン系光導電性層上に被覆する。一般的には、薄い界面バリアーまたはプロパング層を光導電性層と活性層の間にはさみ込む。このバリアー層は、金属化合物または有機樹脂の如きいずれか適当な電気絶縁材料でよい。上記ジアミンを含有しているポリカーポネートを使用すると、支持基体に密着して光導電性層を配置することができ、そして光導電性層を被覆層（この層が光導電体から光発生した正孔を輸送することができる）により物理的に保護できるという利点がある。この構造物は次に、通常、荷電、露光および現像を包含する普通のゼログラフ方法で像形成に利用するこ

とができる。

上記の通り、本発明のヘロゲンを含むニレンと珪の合金を、隣接する電荷キャリア輸送層を有する多層構造組織における電荷キャリア発生層として使用すると、その部材は、上記の特定の電荷発生層を使用した結果として、係る発生層材料を使用する同等な多層構造部材と比較すると予想外に高いコントラスト電圧を有する。

次に、本発明の改良した構造と像形成方法の利点を、特に添付図面を参照して以下に詳しく説明する。

添付図面において、図1〜4図は本発明の範囲内の光受容体の幾つかの形状を示す。これらのものは、基体、その上にある電荷発生層および導出層の上にある電荷輸送層からなるという点ですべて基本的に同様である。

図1図において、光受容体10は基体11；電気絶縁性有機樹脂14中にランダムに分散した光導電性粒子13からなる電荷発生層12；および透明で電気的に不活性なポリカーボネート樹脂と

特開昭55-144250(7)

その中に溶解した前記のジアミンのノリまたはそれ以上からなる電荷輸送層から構成されている。

図2図において、光受容体20は、図1図のものとほぼその電荷発生層12において異なっている。この場合、光導電性の粒子はバインダー材料14の厚さにあわせた連続網の形状である。この網はバインダー材料中に多数の互いに結ぶ合つた光導電性連続経路を構成している。この光導電性経路はこの層の約1〜3容量分の容積範囲で存在している。

図3図における光受容体30は図1および図2図のものと、電荷発生層16が均一な光導電性層16からなるという点で異なっている。

図4図における光受容体40は図2図のものと、基体と光受容体との界面にプロテクション層17を使用しているという点で異なっている。このプロテクション層は、基体から光導電性層へ電荷キャリアが侵入するのを防止する機能を有する。いずれか適当な材料、例えばナイロン、エポキシ、酸化アルミニウムが使用できる。

23

24

本発明の装置における基体11はいずれか適当な導電性材料、例えばアルミニウム、スチール、鉄鋼、グラファイト、分散した導電性層、導電性ポリマー等による。この基体は剛性でも柔軟性でもよく、ささいな管の厚さのものである。典型的な基体の形状は柔軟性のペルトまたはスリープ、シート、ウェブ、プレート、円筒およびドラム等を包囲する。この基体は複合構造物、例えば、アルミニウムや銅の如き薄い導電層、あるいはクロムや酸化銅の薄い導電性被覆で被覆したガラスでもよい。基体として特に好ましいのはアルミニウム化マイラーの如き金属化ポリエチレンである。

更に、電気絶縁性の基体も使用することもできる。この場合には、野電圧、当該技術で周知の二重コナ電圧技術によりこの絶縁部材上で行われる。絶縁性基体を使用する他の態様や基体を全く使用しない他の態様は、導電性バッキング層材またはプレート上に像形成部材を設け、且つ上記バッキング部材と接触した状態でその機能を有する

る。図1〜2図の粒子13あるいは図3〜4図の均一層16である光導電性材料は、いずれか適当な無機または有機の光導電体およびそれらの混合物から選択し得る。無機材料としては無機の結晶性光導電性化合物および無機の光導電性ガラスがある。典型的な無機化合物としてはカドミウムスルホセレンアイド、カドミウムセレンアイド、カドミウムサルファイドおよびそれらの混合物がある。典型的な無機の光導電性ガラスとしては、無定形セレン、およびセレン-テルルウム、セレン-テルルウム-炭素およびセレン-炭素およびそれらの混合物がある。セレンは三方晶形セレンとして送られる結晶形状でも使用することができる。

電荷発生層として使用できる典型的な有機光導電性材料としては、米国特許第3,357,989号明細書(Byrne)に記載されているX-型無金属フタロシアニンの如きフタロシアニン類；銅フタロシアニンの如き金属フタロシアニン；モノストラル(Monostrol)レッド、モノストラルバイオレットおよびモノストラルレッドVの商標で

25

26

27

ユニオン社から市販されているキナクリドン；米国特許第3,445,327号明細書（Weinberger）に開示された有機誘導体，タージアミノートリアジン；米国特許第3,442,781号明細書（Weinberger）に開示されたトリフエノジオキサジン；インドファースト（Indofast）デブスカヘレント、インドファーストバイオレットレーキB、インドファーストブリアントスカヘレントおよびインドファーストオレンジの商標でアライド・ケミカル・Corp. から市販されている多環芳香族キノンがある。

更に、分子間電荷輸送体化合物であるポリ（N-ビニルカルbazol）（PVK）とトリエトフルオレン（TNF）の組合せも電荷発生材料として使用できる。これらの材料は光発生した正孔を輸送材料中に注入することができる。

更に、分子内電荷輸送体化合物も、光発生した正孔を輸送材料中に注入し得る電荷発生材料として使用することができる。

好ましい発生体材料は三方晶形セレンである。

27

64.5重量%の無定形セレンおよび850Åの厚の導電性層からなる0.3ミクロンの厚さの電荷発生層である。この電荷発生層は80重量%の本発明のジアミンを分散して含有するマクロン<sup>®</sup>（Makrolon）という名のポリカーボネート樹脂からなる30ミクロンの厚さの電荷輸送層で被覆することができる。

上述の光導電体はいかなる意味でも限定的なものではなく、適当な材料として単に例示したものである。光導電性粒子の大きさは特に臨界的なものではないが、約0.01〜5.0ミクロンの粒径範囲の粒子が特に満足できる結果を生じる。

バインダー材料14は、前記の米国特許第3,121,006号明細書（Middeton 等）に記載された知恵いづれかの電気絶縁性樹脂でよい。電気的に不活性な、すなわち絶縁性樹脂を使用するときは、光導電性粒子が粒子同士で接触していることが本質的である。このことは、光導電性材料がバインダー層の少なくとも約10重量%の量で存在することが必要であり、バインダー層中の光

27

特許第35-144250(B)

三方晶形セレンを利用する感光性塗膜形成装置を作成する方法は、液体上にガラス状セレンの薄い層を真空蒸着させ、該セレン層上に電気的に活性な有機材料の比較的薄い層を形成し、次いでこの装置を高い温度、例えば125℃〜210℃の温度に十分な時間、例えば1〜24時間加熱し、ガラス状セレンを結晶性の三方晶形セレンに交換することからなる。三方晶形セレンを利用する感光材料を作成する別の方法は、液体有機溶剤溶液中に微細なガラス状セレン粒子を分散させ、次にこの溶液を支持基体上に塗布し、乾燥させて有機樹脂マトリックス中に含有されたガラス状セレン粒子からなるバインダー層を形成することからなる。次に、この塗布を高い温度、例えば100℃〜140℃に十分な時間例えば1〜24時間加熱し、そのガラス状セレンを結晶性三方晶形セレンに交換する。同様に、有機樹脂溶液中に分散した微細な三方晶形セレン粒子を支持基体上に塗布し、乾燥して結晶性バインダー層を形成することができる。

別の好ましい実施態様は、35.5重量%の炭素、

28

導電体の上限は無い。マトリックス、すなわちバインダーが活性材料からなるときは、その光導電性材料はバインダー層の約10重量%あるいはそれ以下からなることのみが必要であり、バインダー層中の光導電体の上限は無い。光導電層の厚さは臨界的ではない。約0.05〜2.0ミクロンの厚の厚さが満足できるものであり、良好な結果を生じる好ましい厚さは約0.1〜5.0ミクロンである。

別の実施態様は、光導電性材料が、図13として示した如き無定形セレン-炭素-ハロゲンの粒子であつて、約0.5〜約50重量%の炭素からなり、ハロゲンが約10〜10,000Åの量で存在し、残りがセレンであるものの場合である。炭素は好ましくは約30〜約60重量%の量で存在し、35.5重量%が最も好ましい。ハロゲンは好ましくはヨウ素、塩素または臭素である。最も好ましいハロゲンはヨウ素である。合金または混合物の残りの成分は好ましくはセレンである。

活性層15は、その中に約25〜75重量%の1種またはそれ以上の上述のジアミンを分散して

29



含有する透明で電気的に不活性なポリカーボネート樹脂材料である。

一般的には、活性層15の厚さは約5〜100ミクロンであるべきであるが、この範囲外の厚さ也可以使用である。

輸送層として好ましいポリカーボネート樹脂は約2,000〜約120,000、好ましくは約5,000〜約120,000の分子量を有するものである。

電気的に不活性な樹脂材料として最も好ましい材料はポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート)であり、この樹脂は、レキサン<sup>®</sup> (Lexan) / 45として市販のものは約25,000〜約40,000の分子量を有し、レキサン<sup>®</sup> / 74として市販されているものは約40,000〜約55,000の分子量を有し(これらの両方ともゼネラル・エレクトリック・カンパニーから市販されている)、マクロロン<sup>®</sup>として市販されているものは約30,000〜約120,000の分子量を有し(アラルベンツアアリケン・バイエルンから市販されている)、マロン<sup>®</sup> (Marion) とし

31

本発明において光導電性層と組合せて使用する活性輸送層は、上記の活性輸送層上にある電荷が照射の無い状態で導電性でない状態、すなわちその上に静電荷が形成し且つ保持するのを妨げるに十分な極度に絶縁性である材料である。

一般的には、活性層の厚さは好ましくは約5〜100ミクロンであるが、この範囲外の厚さ也可以使用である。絶縁層、すなわち電荷輸送層と光導電性層すなわち電荷発生層の厚さの比は好ましくは約5:1〜200:1に保持すべきであり、またある場合には50:1という大きさでもよい。

次に実施例をあけて、感光性部材の製造方法に關し、本発明を更に詳細に説明する。知中の多くは特許断りのない限り任意である。下記の実施例は本発明の各種の好ましい実施形態を説明するものである。

#### 実施例1

N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-ピレニル-N, 4-ジアニリンの調

32

特許55-144250(9)

て市販されているものは約20,000〜約50,000の分子量を有している(モーベイ・ケミカル・カンパニーから市販されている)。

上述した活性層15は光導電性層中でキャリアーを発生するのに使用した波長領域の光に対して本質的に非吸収性である。セログラフ用として好ましい範囲は約4,000〜約8,000オングストローム単位である。更に、光導電性紅、ピンク、マゼンタ応答が要求される場合には4,000〜8,000オングストローム単位のすべての波長に対して応答するものであるべきである。本発明のすべての光導電性-活性材料の組合せは、光導電性と活性層との間の物理的界面を横切つて正孔を注入し、次いでこの正孔を輸送する。

絶縁層16、すなわち電荷輸送層が透明であることが必要である理由は、入射光線の大成分が、効果的な光発生のために電荷キャリアー発生層により利用されるからである。この材料の別の特徴は電子写真で現われる最も低い電圧でさえもキャリアーを輸送できる能力を有することである。

33

#### 例2

炭酸ナトリウムを有し、且つアルゴンで置換した250ccの三ツ口丸底フラスコに、1/8(0.06モル)の3-メチルフェニルアミン、1/8(0.03モル)の1,4-ジクロロベンゼン、1/5g(0.1/モル)の炭酸カリウム、10gの苛性ソーダおよび50ccのC<sub>12</sub>〜C<sub>16</sub>脂肪族炭化水素、すなわちソルトロール<sup>®</sup> (Solitol) / 70(フィリッブス・ケミカル・カンパニー)を投入した。この混合物を210℃に18時間加熱した。生成物を、200ccのn-オクタンを加えて分離し、且つ蒸留して無機固体を分離した。母液色の残渣をウオーム(Woelm)中圧アルミナと流出液としてベンゼンを使用しカラムクロマトグラフにかけた。暗黄色の固体をアセトンで抽出し、236〜238℃の融点を有するN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-ピレニル-N, 4-ジアニリンの黄色結晶を得た。

C<sub>42</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>としての計算値: C, 88.36%; H, 5.67%; N, 4.96%

34

実例値：C、89.09；H、6.05；N、4.84

#### 実施例3

図2図に示したものと同様の感光性組成物を次の如くして調製した。

アルミニウム化マイラー<sup>®</sup>基体を、テュボンポリエステル49000<sup>®</sup>の薄層（約300Å）ポリマー誘導層で被覆した。0.5ミクロンの無定形セレン層を、アルミニウム基体の表面に仮ちながら約 $10^{-5}$ Torrの真空を用いて上記の誘導層上に析出させた。セレンの表面に、マクロロン<sup>®</sup>ポリカーボネート中に溶解した実施例1の化合物からなる0.5ミクロン厚の増感層を被覆した。実施例1の化合物とポリカーボネートの重量比はそれぞれ1：3であり、マクロロンを溶解から被覆した。この装置を75℃で12時間真空中で加熱し、過剰の溶解を除いた。

この光受容体をテストし、次の如くしてそのセログラフ光導電特性を求めた。

上記のプレートを1250ボルトに負に荷電し、長つ4500Åの波長と30エルグ/cmの光強度を

35

特開昭55-144250(10)

有するマイクロ秒の戸光セネン光フラッシュに露光した。この装置は0.1秒で100ボルト以下に放電した。次にこの装置を標準セログラフ荷電-露光-消光工程に約1000回かけたが、荷電または放電における劣化は観察されなかった。

上記の如き性質は、この装置が、速い電子写真複写機で使用するのに適した特性を有していることを示している。この装置の光受容体をセロックス・モデルD<sup>®</sup>で使ったところ、満足できる現像した像が得られた。

#### 実施例4

実施例3における如き層構造の装置を、無定形セレンの代わりに無定形の三セレン化低分子の0.5ミクロン厚の増感層により調製した。増感層は、30℃に保ったテュボン49000<sup>®</sup>ポリエステル誘導層被覆アルミニウム基体上に三セレン化低分子を溶解して調製した。この装置の調製は実施例3における如くして調製した。

この装置を1200ボルトに負にコロナ荷電し、マイクロ秒の時間と30エルグ/cmの光強度の

36

紫外光セネン光フラッシュに露光したところ、満足できるセログラフ光導電性放電が観察された。露光の結果、電圧は0.1秒で100ボルト以下に低下した。この装置を1000回の荷電-露光-消光工程にかけたところ安定な操作が観察された。

#### 実施例5

実施例3における如き層構造装置を粒状の三方晶系セレンの0.5ミクロン厚の層により調製した。粒状の三方晶系セレンからなる増感層はポリ-N-ビニルカルバゾール中に分散させた10容量部の三方晶系セレンのスラリーから溶解被覆した。このスラリーは0.4gのセレン、0.8gのポリ-N-ビニルカルバゾールおよび4ccのトルエンとテトラヒドロフランの1：1混合物を含有している。この増感層を真空中で150℃、12時間加熱し、その後実施例3における如くして増感層を適用した。

この装置を実施例3における如くテストしたところ、同様にすぐれた特性を示した。増感層の結

晶材料を被覆する一般式の範囲内の化合物は、実施例1の方法により、1、4-ジクロロベンゼンから、4-tert-ブチルジフェニルアミン、4、4'-ジニトロジフェニルアミン、3、3'-ジクロロジフェニルアミンおよび3、3'-ジニトロジフェニルアミンの如き適当なアミン誘導体を使用して調製することができる。

本発明を、本発明の好ましい実施態様を特に参照して説明したが、上記した説明および要約請求の範囲に定義の如く本発明の要旨と範囲内で各種の変形や修正が可能であると解すべきである。

#### 4. 図面の簡単な説明

図1図は本発明の装置の一実施態様の図解的説明であり、図2図は本発明の装置の別の実施態様を示し、図3図は本発明の装置の別の実施態様を示し、図4図は本発明の装置の別の実施態様を示す。

10...光受容体

20...光受容体

30...光受容体

38

40—光受容体

11—基体

12—电荷发生层

13—光导电性粒子

14—电致变色性有机树脂

15—电荷输送层

16—光导电性层

17—アンプキンダ層

特開第55-144250(II)

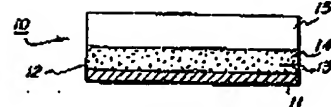


FIG. 1



FIG. 2



FIG. 3

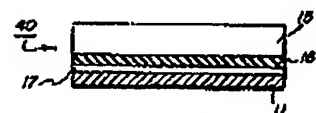


FIG. 4